

Air dan air limbah – Bagian 77 : Cara uji sianida (CN^-) secara spektrofotometri



© BSN 2011

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menyalin atau menggandakan sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun dan dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Manggala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

Daftar isi

Daftar isi.....	i
Prakata	ii
1 Ruang Lingkup	1
2 Istilah dan definisi.....	1
3 Cara uji.....	2
4 Pengendalian mutu	7
5 Presisi dan bias	7
Lampiran A (normatif) Pelaporan.....	7
Lampiran B (normatif) Verifikasi metode pengujian sianida dengan penentuan <i>trueness</i> , bias dan presisi metode	9
Bibliografi	9



Prakata

SNI 6989.77:2011 dengan judul *Air dan air limbah – Bagian 77: Cara uji sianida (CN) secara spektrofotometri* ini merupakan hasil revisi dari SNI 19-1504-1989, *Air dan air buangan, Cara uji kadar sianida*. SNI ini menggunakan referensi dan merupakan adopsi dari metode standar internasional yaitu *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st Edition, editor L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton, APHA, AWWA and WEF, Washington DC, 2005. SNI ini dikonsensuskan oleh Subpanitia Teknis Kualitas Air dari Panitia Teknis 13-03, Kualitas Lingkungan dan Manajemen Lingkungan dengan para pihak terkait.

Standar ini telah disepakati dan disetujui dalam rapat konsensus dengan peserta rapat yang mewakili produsen, konsumen, ilmuwan, instansi teknis dan pemerintah terkait pada tanggal 28 – 29 Oktober 2009 di Jakarta. SNI ini telah melalui tahap jajak pendapat pada tanggal 28 Mei 2010 sampai dengan 28 Juli 2010 dan diperpanjang hingga 28 Agustus 2010, dengan hasil akhir disetujui menjadi SNI.

Dengan ditetapkannya SNI 6989.77:2011 ini, maka penerapan SNI 19-1504-1989, dinyatakan tidak berlaku lagi. Pemakai SNI agar dapat meneliti validasi SNI yang terkait dengan metode ini, sehingga dapat selalu menggunakan SNI edisi terakhir.

Air dan air limbah – Bagian 77 : Cara uji sianida (CN⁻) dengan metode spektrofotometri

1 Ruang Lingkup

Cara uji ini digunakan menentukan kandungan Sianida (CN) dalam air dan air limbah secara kolorimetri menggunakan spektrofotometer dengan rentang kerja 0,02 mg/L – 0,2 mg/L.

2 Istilah dan definisi

2.1

air bebas mineral

air yang diperoleh dengan cara penyulingan ataupun proses demineralisasi sehingga diperoleh air dengan konduktifitas lebih kecil dari 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$

2.2

blind sample

larutan baku dengan kadar analit tertentu yang diperlakukan seperti contoh uji

2.3

kurva kalibrasi

grafik yang menyatakan hubungan kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan serapan yang merupakan garis lurus

2.4

larutan blanko

air bebas mineral yang perlakuannya sama dengan contoh uji

2.5

larutan induk standar sianida

larutan yang mempunyai kadar sianida 1000 mg/L yang digunakan untuk membuat larutan baku dengan kadar yang lebih rendah

2.6

larutan baku (larutan standar) sianida

larutan induk sianida yang diencerkan dengan air bebas mineral sampai kadar tertentu

2.7

larutan kerja sianida

larutan baku sianida yang diencerkan, digunakan untuk membuat kurva kalibrasi

2.8

spike matrix

contoh uji yang diperkaya dengan larutan baku dengan kadar tertentu

3 Cara uji

3.1 Prinsip analisis

Sianida (CN^-) dalam contoh yang telah didistilasi diubah menjadi CNCl (gas yang sangat beracun) melalui reaksi dengan chloramin-T pada pH kurang dari 8.

Setelah reaksi sempurna, CNCl membentuk senyawa kompleks berwarna merah kebiruan dengan penambahan pereaksi asam barbiturat-piridin, kemudian diukur secara kolorimetri menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 575 nm - 582 nm.

3.2 Bahan

a) larutan natrium hidroksida (NaOH) 0,16 %;

Timbang 1,6 g kristal NaOH dan masukkan ke dalam gelas piala 1000 mL yang telah berisi air bebas mineral, secara perlahan-lahan sambil di aduk. Tambahkan dengan air bebas mineral sampai 1000 mL. Pindahkan larutan ini ke dalam botol plastik tertutup.

b) indikator kalium kromat (K_2CrO_4);

c) larutan perak nitrat (AgNO_3) 0,0192 N;

Timbang 3,27 g AgNO_3 dan masukkan ke dalam labu ukur 1000 mL yang telah berisi air bebas mineral, secara perlahan-lahan sambil di aduk. Tambahkan dengan air bebas mineral sampai 1000 mL. Pindahkan larutan ini ke dalam botol plastik tertutup. Lakukan standarisasi larutan AgNO_3 ini dengan larutan standar NaCl menggunakan metoda argentometrik dengan indikator kalium kromat (K_2CrO_4).

d) asam barbiturat-piridin

1) larutkan 15 g asam barbiturat dengan sedikit air bebas mineral dalam labu ukur 250,0 mL;

2) tambahkan 75 mL piridin, kemudian tambahkan 15 mL HCl pekat, kocok dan dinginkan sampai suhu ruang;

3) impitkan menjadi 250 mL tepatkan sampai tanda tera dengan air bebas mineral, simpan dalam botol coklat.

CATATAN 1 Pembuatan asam barbiturat piridin harus dilakukan dalam ruang asam.

CATATAN 2 Larutan ini tahan hingga 6 bulan jika disimpan dalam lemari pendingin. Jangan digunakan bila terbentuk endapan.

e) larutan kloramin-T

Larutkan 1 g kloramin-T dalam 100 mL air bebas mineral, masukkan dalam lemari pendingin. Larutan ini tahan selama 1 minggu dan simpan dalam lemari pendingin.

f) bufer asetat

Larutkan 410 g natrium asetat trihidrat ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ke dalam air bebas mineral sampai volume 500 mL, tambahkan asam asetat hingga pH 4,5.

g) larutan kalium sianida (KCN);

h) asam klorida (HCl);

i) magnesium klorida ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);

j) asam sulfamat ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$);

k) larutan aseton;

l) larutan indikator *p*-dimethylamino benzal-rhodanin;

Larutkan 20 mg *p*-dimetilamino benzal-rhodanin dalam 100 mL aseton.

3.3 Peralatan

a) spektrofotometer UV-Vis;

b) neraca analitik dengan ketelitian 0,1 mg;

c) pipet volumetrik ukuran 1,0 mL; 2,0 mL; 5,0 mL; 10,0 mL dan 25,0 mL;

d) labu ukur 50,0 mL; 100,0 mL; 250,0 mL dan 1000,0 mL;

e) gelas piala 500 mL dan 1000 mL;

f) mikro buret 10 mL;

g) labu *Erlenmeyer* 250 mL;

h) labu distilasi 1000 mL;

i) kondensor *Allihn*;

j) pemanas elektrik;

k) pompa vakum;

l) botol pencuci gas;

3.4 Pengawetan contoh uji

Bila contoh uji tidak dapat segera diuji, maka contoh uji diawetkan sesuai petunjuk di bawah ini:

Wadah	:	Botol plastik (<i>polyethylene</i>) atau botol gelas
Pengawet	:	Setelah contoh air dan air limbah (contoh uji) dimasukkan ke dalam wadah, kemudian tambahkan larutan NaOH 1 N sampai pH lebih besar dari 12
Lama Penyimpanan	:	14 hari
Kondisi Penyimpanan	:	dalam lemari pendingin dengan suhu $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

CATATAN Contoh uji diambil dengan sedikit mungkin aerasi.

3.5 Persiapan pengujian

3.5.1 Persiapan larutan standar

3.5.1.1 Larutan induk sianida 1000 mg/L

Timbang sekitar 1,6 g NaOH dan 2,51 g KCN dan masukkan ke dalam labu ukur 1000 mL. Encerkan dengan air bebas mineral sampai tanda batas. Lakukan standarisasi terhadap 25 mL larutan induk ini dengan perak nitrat (AgNO_3) sebagai titran. Standarisasi ini dilakukan setiap akan digunakan karena konsentrasi ion sianida mudah berubah ($1\text{ mL} \approx 1000\text{ }\mu\text{g CN}^-$ total).

CATATAN Hati-hati bekerja dengan menggunakan KCN yang bersifat racun dan gunakan Alat Pelindung Diri (APD) yang sesuai peruntukannya.

3.5.1.2 Larutan baku sianida 100 mg/L

Pipet 10 mL larutan induk sianida 1000 mg/L, encerkan hingga 100 mL menggunakan larutan pengencer NaOH 0,16 % ($1 \text{ mL} \approx 100 \mu\text{g CN}^-$).

3.5.1.3 Larutan baku sianida 10 mg/L

Pipet 10 mL larutan baku 100 mg/L, encerkan hingga 100 mL menggunakan larutan pengencer NaOH 0,16 % ($1 \text{ mL} \approx 10 \mu\text{g CN}^-$).

3.5.1.4 Larutan kerja sianida 1 mg/L

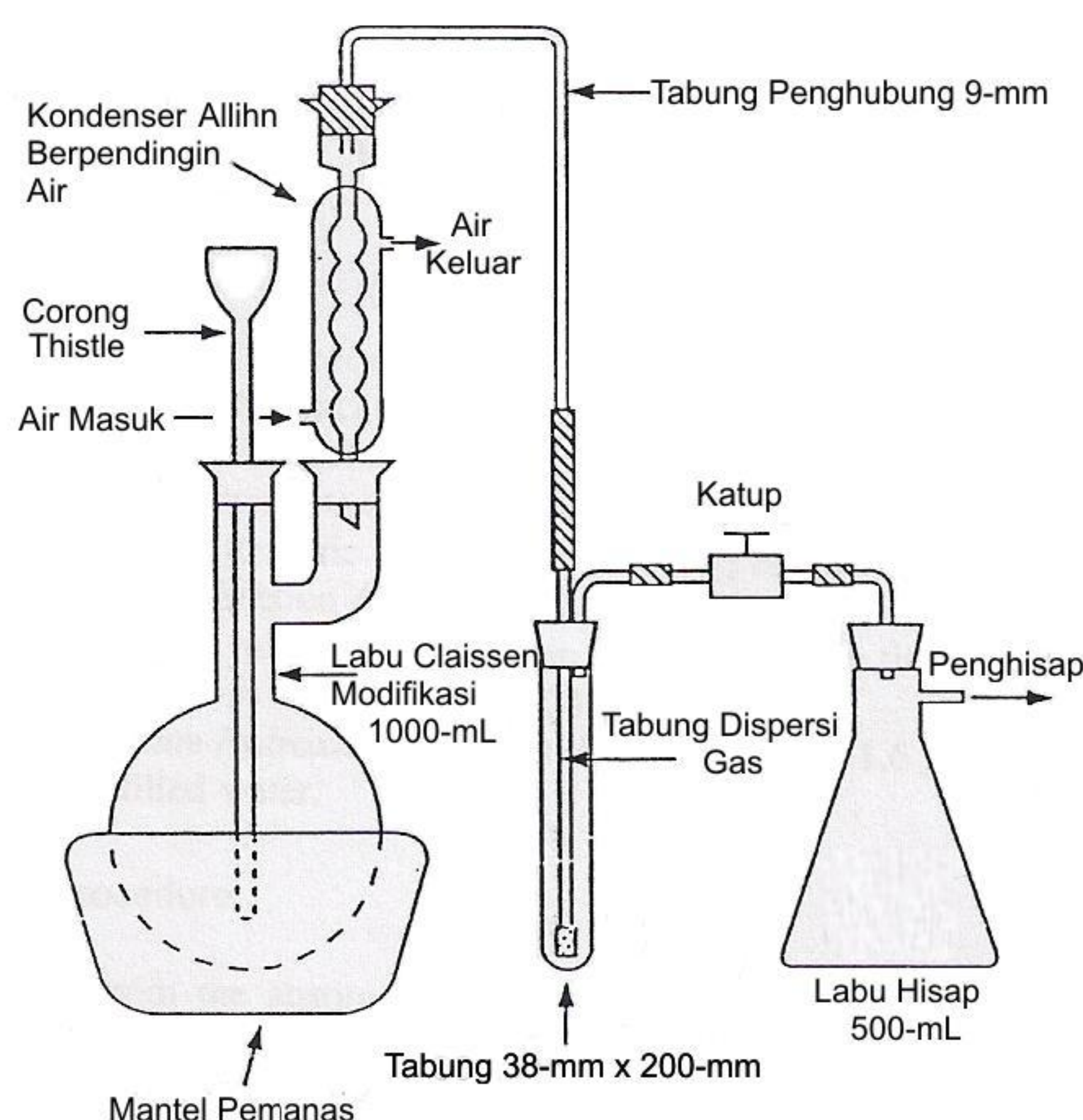
Pipet 10 mL larutan kerja 10 mg/L, encerkan hingga 100 mL menggunakan larutan pengencer NaOH 0,16 % ($1 \text{ mL} \approx 1 \mu\text{g CN}^-$).

3.5.2 Persiapan contoh uji destilasi

- rakit peralatan destilasi total sianida seperti pada Gambar 1;
- masukkan 500 mL contoh uji air ke dalam labu destilasi berukuran 1000 mL yang mengandung sianida tidak lebih dari 10 mg CN^-/L . Kemudian masukkan sekitar 10 butir batu didih berdiameter 2 mm - 3 mm;
- tambahkan 10 mL larutan NaOH 1N ke dalam tabung absorber yang berukuran 250 mL. Tambahkan 50 mg atau lebih PbCO_3 ke dalam larutan absorber (NaOH 1N);

CATATAN Atur kecepatan pompa vakum dengan 1 - 2 gelembung/detik pada labu destilasi.

- tambahkan 2 g asam sulfamat melalui corong *thistle* (*thistle tube*) dan bilas dengan air bebas mineral agar asam sulfamat turun ke labu destilasi;
- tambahkan 50 mL H_2SO_4 1:1 ke dalam labu destilasi melalui corong *thistle*. Kemudian masukkan 20 mL larutan MgCl_2 juga melalui corong *thistle* dan bilas dengan air bebas mineral;
- panaskan dengan cepat labu destilasi dan atur kecepatan refluks 40 – 50 tetes/menit;
- lakukan destilasi sekurang-kurangnya selama 1 jam;
- hentikan pemanasan pada labu destilasi bila hasil distilat didapat tidak lebih dari 225 mL, biarkan udara mengalir selama 15 menit;
- dinginkan distilat dan masukkan ke dalam labu ukur 250 mL secara kuantitatif. Larutan siap untuk diukur kadar sianida total.



Gambar 1 - Rangkaian peralatan distilasi sianida

3.5.3 Standarisasi larutan induk sianida

- pipet sejumlah volume larutan induk sianida, encerkan menjadi 100 mL dengan larutan pengencer NaOH 0,16 %;
- tambahkan 0,5 mL indikator *p*-dimethyl aminobenzal-rhodanine;
- titrasi dengan AgNO₃ sampai adanya perubahan warna dari kuning menjadi merah kekuningan (*Salmon Hue*).

$$\text{Kadar CN (mg CN/L)} = \frac{(A - B) \times N \times \text{BST}}{V} \times 1000 \quad (1)$$

Keterangan:

- A adalah volume larutan standar AgNO₃ untuk larutan induk, dinyatakan dalam mililiter (mL);
 B adalah volume larutan standar AgNO₃ untuk blanko, dinyatakan dalam mililiter (mL);
 BST adalah bobot setara CN⁻ (52,04), dimana 1 mol AgNO₃ bereaksi dengan 2 mol CN⁻ (BM = 26,02);
 N adalah normalitas larutan standar AgNO₃;
 V adalah volume larutan induk sianida.

3.5.4 Standarisasi perak nitrat (AgNO₃)

- pipet 100 mL NaCl (larutan standar NaCl 0,0141 M dibuat dengan melarutkan 824,0 mg NaCl, dikeringkan pada 140 °C selama 2 jam, di dalam 1 liter air). Tambahkan 1,0 mL indikator K₂CrO₄;
- titrasi dengan AgNO₃ hingga titik akhir (merah bata).

3.5.5 Pembuatan indikator K_2CrO_4

- larutkan 5 g K_2CrO_4 dengan sedikit air;
- tambahkan larutan $AgNO_3$ hingga timbul endapan merah bata;
- biarkan minimal 12 jam, saring dan encerkan hingga 100 mL.

3.6 Pembuatan kurva kalibrasi

- buat satu blanko dan deret larutan kerja minimal 3 kadar yang berbeda ke dalam labu ukur 50,0 mL secara proposional dan berada dalam rentang pengukuran.
- tambahkan larutan pengencer NaOH 0,16 % sampai 40 mL ke dalam masing-masing labu ukur;
- tambahkan 1 mL bufer asetat, homogenkan;
- tambahkan 2,0 mL kloramin-T inversikan 2 kali dan biarkan selama 2 menit;
- tambahkan segera 5 mL larutan asam barbiturat-piridin, homogenkan secara perlahan;
- impitkan hingga tanda tera menggunakan air bebas mineral, homogenkan secara inversi;
- diamkan selama 8 menit hingga terbentuk senyawa kompleks berwarna yang stabil;
- baca nilai serapannya (termasuk blanko) menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 575 nm - 582 nm;
- plot kurva standar dengan nilai serapan sebagai sumbu Y dan kadar CN^- dalam mg/L sebagai sumbu X. Hitung *slope*, *intersept* dan koefisien regresi linearnya (*r*);
- jika linieritas kurva kalibrasi (*r*) lebih kecil dari 0,995, periksa kondisi alat dan ulangi langkah pada butir a) sampai dengan h) hingga diperoleh nilai $r \geq 0,995$.

3.7 Prosedur kerja

- pipet sejumlah volume contoh uji (*V*) dari hasil distilasi ke dalam labu ukur 50,0 mL dan encerkan dengan larutan pengencer NaOH 0,16 % hingga volume 40 mL;
- lakukan sesuai butir 3.6.c) sampai h);
- plot nilai serapan hasil pembacaan contoh uji pada kurva standar;
- hitung kadar CN^- .

3.8 Perhitungan

$$\text{Kadar sianida (mgCN}^-/\text{L)} = \frac{(C \times 50 \times 250)}{(500 \times V)} \quad (2)$$

Keterangan:

- C* adalah kadar sianida contoh uji yang diperoleh dari kurva kalibrasi, dinyatakan dalam miligram per liter (mg/L);
V adalah volume contoh uji yang diambil untuk analisis, dinyatakan mililiter (mL);
 50 diperoleh dari labu ukur yang digunakan untuk analisis contoh uji;
 250 diperoleh dari volume distilat;
 500 diperoleh dari volume contoh uji yang digunakan untuk distilasi.

CATATAN Kadar CN^- dilaporkan dalam mg/L.

4 Pengendalian mutu

- Gunakan bahan kimia berkualitas murni (pa).
- Gunakan alat gelas bebas kontaminasi.
- Gunakan alat ukur yang terkalibrasi.
- Dikerjakan oleh analis yang kompeten.
- Lakukan analisis dalam jangka waktu yang tidak melampaui waktu penyimpanan maksimum.
- Perhitungan koefisien korelasi (r) lebih besar atau sama dengan 0,995 dengan intersepsi lebih kecil atau sama dengan batas deteksi.
- Lakukan analisis blanko dengan frekuensi 5 % - 10 % per *batch* atau satu jika jumlah contoh uji kurang dari 10.
- Lakukan analisis duplo dengan frekuensi 5 % - 10 % per *batch* atau satu jika jumlah contoh uji kurang dari 10.
- Nilai presisi yang diterima untuk 9 analis dari 9 laboratorium (*single operator*) adalah sebagai berikut: lihat Lampiran B (Informatif)

$S_o = 0,11x + 0,010$ (untuk larutan blanko)

$S_o = 0,04x + 0,008$ (untuk matrik contoh uji)

Keterangan:

S_o adalah presisi untuk 9 analis dari 9 laboratorium dalam mg/L;

x adalah konsentrasi sianida dalam mg/L.

- Lakukan kontrol akurasi dengan salah satu standar kerja dengan frekuensi 5 % - 10 % per *batch* atau 1 kali jika contoh uji kurang dari 10. Kisaran persen temu balik untuk standar kerja 85 % – 115 %.

Persen temu balik (% *recovery*, % R)

$$\% R = \frac{A}{B} \times 100\% \quad (3)$$

Keterangan:

A adalah kadar larutan standar hasil pengukuran;

B adalah kadar larutan standar yang ditambahkan (*target value*).

5 Presisi dan bias

Standar ini telah melalui uji coba oleh satu laboratorium dan satu analis dengan memperlakukan bahan acuan standar (CRM) sebagaimana contoh uji. Dengan nilai sertifikat ($0,188 \pm 0,0149$) mg CN⁻/L diperoleh kadar rerata hasil pengujian 0,16 mg CN⁻/L, dengan tingkat presisi (% RSD) 5,3% dan akurasi (bias metode) -12,5 %.

Lampiran A
(normatif)
Pelaporan

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut:

- 1) Nama analis.
- 2) Tanggal analisis.
- 3) Rekaman hasil pengukuran duplo.
- 4) Rekaman kurva kalibrasi.
- 5) Nomor contoh uji.
- 6) Tanggal penerimaan contoh uji.
- 7) Rekaman hasil perhitungan.
- 8) Standar kerja
- 9) Kadar analit dalam contoh uji.



Lampiran B
(normatif)
Verifikasi metode pengujian sianida
dengan penentuan *trueeness*, bias dan presisi metode

Hasil verifikasi cara uji sianida dalam air dan air limbah secara spektrofotometri dengan penentuan *trueeness*, bias dan presisi metode menggunakan larutan *Certified Reference Material* (CRM) sianida adalah sebagai berikut:

Tabel B.1 Informasi sianida (CN) dalam CRM

Informasi <i>Certificate of Analysis Total Cyanide</i> (CN)	
<i>Traceable to</i>	: NIST
<i>Assigned (gravimetric) Value</i>	: 0,184 ± 0,00 mg/L
<i>Certified value</i>	: 0,188 ± 0,0149 mg/L
<i>Coverage factor</i>	: 2,05 mg/L
<i>Standard deviation</i>	: 0,0404 mg/L
<i>Acceptance limits</i>	: 0,0668 mg/L – 0,309 mg/L
<i>Matrix water</i>	: water

Berdasarkan informasi Tabel tersebut di atas, maka CRM dianalisis sebagaimana contoh uji dan diperoleh hasil seperti dibawah ini:

Tabel B.2 Hasil pengujian sianida dalam CRM

Ngulangan	Hasil (µg/L)	Trueness (%R)	% Bias Metode
1	0,15	80,9	-19,1
2	0,16	86,2	-13,8
3	0,17	90,4	-9,6
4	0,16	85,1	-14,9
5	0,17	87,8	-12,2
6	0,18	95,7	-4,3
7	0,16	86,7	-13,3
Rerata	0,16	87,5	-12,5
Simpangan baku	0,01	<i>Sumber: PT. Sucofindo – Cibitung</i>	
Presisi metode (%RSD)	5.30		

Tabel B.3 Batas keberterimaan %RSD dan %R
untuk penentuan bias dan presisi metode

Persyaratan	Hasil	Kesimpulan
1) Presisi metode (%RSD ≈ 14%)	5,3%	Memenuhi
2) Akurasi metode (%R ≈ 75% - 120%)	87,5%	Memenuhi
3) Bias metode	-12,5%	Memenuhi

Bibliografi

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th edition, 2005 (SM 4500-CN E)







BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3,4,7,10
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : bsn@bsn.go.id